

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 200336002

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

有机硅改性环氧树脂的合成和性能研究

Study on Synthesis and Properties of  
Polysiloxane Modified Epoxy Resin

陈少鹏

指导教师姓名: 林 国 良 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2007 年 月

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007 年 5 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确的方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在      年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打：“√”）

作者签名：

日期：      年    月    日

导师签名：

日期：      年    月    日

## 摘 要

本文采用八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)、甲基二乙氧基乙二胺丙基硅烷(DL-602)为单体,以六甲基二硅氧烷(MM)为封端剂合成不同粘度的侧氨基聚硅氧烷(SAPS)。并用合成的侧氨基聚硅氧烷来改性环氧树脂(E-44),制备一系列的样品。通过动态热机械分析仪(DMTA)、接触角仪、电子拉力试验机以及扫描电镜(SEM)对其进行研究。结果表明对于含固定侧氨基比例的聚硅氧烷,其与环氧树脂的相容性随着聚硅氧烷粘度的增大而先增大后减小;含侧氨基聚硅氧烷能有效增韧环氧树脂,而且 SAPS 粘度越大,改性环氧树脂的抗冲击强度就越高。

本文还研究了端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)改性环氧树脂(EP)的合成工艺,系统探讨了催化剂体系的选择和用量,偶联剂体系的选择和用量,PDMS 的分子量、用量及反应条件等因素对改性反应的影响。结果采用 PDMS 作为改性剂的最优化条件为:以二月桂酸二丁基锡为催化剂,用量为 1.0wt%,以  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为偶联剂,用量为 5wt%,在 105℃~110℃下反应 5 小时为宜。通过红外光谱(FTIR)分析反应机理,动态热机械分析仪(DMTA)测量改性产物的玻璃化转变温度,扫描电镜(SEM)观察改性产物的微观结构。考察了 PDMS 的分子量、用量对改性树脂的力学性能(拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度)的影响。结果表明小分子量的聚硅氧烷改性效果更好,当 PDMS 含量为 20wt%时,力学性能最好,改性环氧树脂的抗冲击强度和断裂伸长率达到最大,比纯环氧树脂提高了 102%和 150%,与有机硅物理共混改性环氧树脂相比,本实验合成的有机硅共聚改性环氧树脂的稳定性和力学性能大大提高。

研究了 PDMS 改性环氧树脂体系的涂膜固化规律,初步探讨了固化剂体系,溶剂,树脂配比对涂膜的耐热性、耐水性、防腐性及机械性能的影响。结果表明采用  $\beta, \beta'$ -二甲氨基乙氧基-1,3,6,2-二噁硼杂八环(594)作为固化剂,甲苯与环己酮作为体系的共溶剂,固化条件为 90℃/1h+140℃/2h 时,涂膜具有优良的耐热性、耐水性、防腐性及机械性能。该体系具有良好的应用价值。

**关键词:** 有机硅; 环氧树脂; 改性

## ABSTRACT

In this paper, a series of polysiloxane with side amino (SAPS) and various viscosities were synthesized. Epoxy resin was modified with SAPS and a series of sample were prepared. They were characterized by using dynamic mechanical thermal analysis(DMTA)、tensile and impact、contact angle measurement and SEM techniques. The results showed that the compatibilities of SAPS and Epoxy were changed with viscosities of SAPS. When the viscosities of ASPS were moderate, they were more compatible with epoxy. The results of mechanical test and measurement showed that SAPS could elasticize epoxy resin, and impact strength could be largely improved. SAPS of larger viscosities could elasticize epoxy better.

The synthesis process of modification of bisphenol A epoxy resin (EP) with a hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) were studied. The effects of reaction conditions, such as catalyst, coupling agent, the molecular weight and concentration of PDMS, reaction temperature and reaction time were discussed. The results showed that dibutyltin dilaurate at a concentration of 1.0wt% as catalyst, KH—550 at a concentration of 5wt% as coupling agent, reaction temperature at 105℃ ~110℃ and 5h reaction time were the optimum conditions. The reaction mechanisms and compatibilizing effects of the block copolymer were studied by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectrum analysis, DMTA and scanning electron microscopy (SEM). The mechanic properties (including impact strength, tensile strength, elongation) were tested. From the study, it was observed that the polydimethylsioxane with the low molecular weight was more better to modify epoxy resin than the high molecular. The impact strength increased 102% and the elongation increased 150% when the PDMS% was 20% and all kinds of properties were the best.

The curing regularity of film was investigated too. Some rudimental researches on how curing agent system or solvent or proportion of resins affected the temperature resistance、anti-corrosion、water resistance and mechanic properties were made. The results showed that when the curing conditions were 90℃/1h+140

°C/2h with 594 as curing agent, methylbenzene and cyclohexanone as mixed solvent, the coating films had excellent properties and latent applied value.

**Key Words:** polysiloxane; epoxy resin; modification

厦门大学博士论文摘要库

# 目 录

中文摘要	i
Abstract	ii
第一章 绪论	1
1.1 环氧树脂的特点	1
1.2 聚有机硅氧烷的特点	5
1.3 有机硅改性环氧树脂的研究	7
1.4 有机硅改性环氧树脂研究的发展趋势	13
1.5 本文的研究意义、研究目标及主要内容	14
第二章 含氨基聚硅氧烷改性环氧树脂	16
2.1 前言	16
2.2 实验方法	16
2.3 结果与讨论	18
2.4 小结	28
第三章 端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂	29
3.1 前言	29
3.2 实验方法	30
3.3 结果与讨论	33
3.4 小结	47
第四章 涂膜的固化及涂膜性能测试	49

4.1 前言	49
4.2 涂膜固化机理	49
4.3 实验方法	50
4.4 结果与讨论	52
4.5 小结	59
第五章 结论	61
参考文献	62
硕士期间发表论文	67
致谢	68



# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	i
<b>Abstract in English</b> .....	ii
<b>1 Introduction</b> .....	1
1.1 Characteristic of Epoxy Resin .....	1
1.2 Characteristic of Polysiloxane .....	5
1.3 Study of Polysiloxane Modified Epoxy Resin.....	7
1.4 New Direction of Polysiloxane Modified Epoxy Resin .....	13
1.5 Plans of This Work .....	14
<b>2 Epoxy Resin Modified by Polysiloxane with Side Amino Group</b> ...	16
2.1 Introduction.....	16
2.2 Experimental.....	16
2.3 Results and Discussion.....	18
2.4 Conclusions .....	28
<b>3 Epoxy Resin Modified by Hydroxyl Terminated Polydimethylsiloxane</b> .....	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Experimental.....	30
3.3 Results and Discussion .....	33
3.4 Conclusions.....	47
<b>4 Curing Process and Properties of Coating Films</b> .....	49
4.1 Introduction.....	49

<b>4.2 Curing Mechanism of Coating Films</b>	49
<b>4.2 Experimental</b>	50
<b>4.3 Results and Discussion</b>	52
<b>4.4 Conclusions</b>	59
<b>5 Results</b>	61
<b>Reference</b>	62
<b>Published Papers during Learning Terms</b>	67
<b>Acknowledgements</b>	68

## 第一章 绪 论

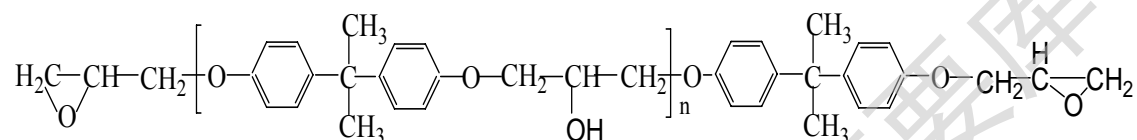
环氧树脂和有机硅树脂是合成材料中两个重要的高聚物。环氧树脂具有良好的综合力学性能、粘接力高、收缩率小、稳定性好、优异的电绝缘性，其作为涂料、胶粘剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等在机械、电子、航空、涂料等领域得到了广泛的应用。然而，由于固化后的环氧树脂交联密度高、内应力大，因而存在着质脆、耐疲劳性、耐热性、抗冲击韧性差等缺点，难以满足工程技术日益发展的需求，使其应用受到了一定的限制<sup>[1,2]</sup>。有机硅树脂具有良好的介电性能、低温韧性( $T_g=-123^{\circ}\text{C}$ )、低表面能、高透氧性、憎水性、耐高温性、耐候性等优点，但是存在附着力和耐有机溶剂性能差，而且固化温度偏高( $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ )，固化时间长，不便于大型设备的涂装、施工等问题。基于两种树脂的优缺点，国内外科研工作者对两种树脂的进行共聚改性，研究有机硅改性环氧树脂，以期降低环氧树脂的内应力，改善环氧树脂的表面性能，增加韧性，提高其耐热性<sup>[3~5]</sup>。

### 1.1 环氧树脂的特点

环氧树脂(Epoxy Resin)是泛指含有两个或两个以上环氧基，以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架并能通过环氧基团反应形成有用的热固性产物的高分子低聚物(oligomer)。当聚合度  $n$  为零时，称之为环氧化合物，简称环氧化物(Epoxy)。环氧树脂、酚醛树脂及不饱和聚酯树脂被称之为三大通用型热固性树脂。它们是热固性树脂中用量最大、应用最广的品种<sup>[6~8]</sup>。

环氧树脂分子结构的特点是大分子链上含有环氧基，由于所采用的原料、生成环氧基的方法以及应用目的等不同，环氧树脂的种类也不同。通常按其化学结构和环氧基的结合方式大体上分为六大类：缩水甘油醚类，缩水甘油酯类，缩水甘油胺类，脂肪族环氧化合物，脂环族环氧化合物，酰亚胺环氧树脂。按室温下树脂的状态分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。液态树脂可用作浇注料、无溶剂胶粘剂和涂料等。固态树脂可用于溶剂性涂料，粉末涂料和固态成形材料等。

双酚 A(二酚基丙烷)型环氧树脂(E 型)即二酚基丙烷缩水甘油醚, 由二酚基丙烷和环氧氯丙烷在碱性催化剂(通常用 NaOH)作用下缩聚而成。在环氧树脂中, 双酚 A 型环氧树脂的原材料来源方便、成本最低, 因而产量最大(在我国约占环氧树脂总产量的 90%, 在世界约占 75%~80%), 用途最广, 被称为通用型环氧树脂。双酚 A 型环氧树脂分子结构的通式如下:



式中,  $n$  为平均聚合度, 通常  $n=0\sim 19$ , 其相对分子量为 340 ~7000。平均聚合度  $n$  为 2 或 2 以上的树脂, 在室温下是固体。

双酚 A 型环氧树脂的各结构单元赋予树脂以下功能: 环氧基和羟基赋予树脂反应性, 使树脂固化物具有很强的内聚力和粘结力。醚键和羟基是极性基团, 有助于提高浸润性和粘附力。醚键和 C—C 键使大分子具有柔顺性。苯环赋予聚合物以耐热性和刚性。异丙基也赋予大分子一定的刚性。—C—O—键的键能高, 从而提高了耐碱性<sup>[9]</sup>。

### 1.1.1 环氧树脂的性能特点

环氧树脂中有独特的环氧基、以及羟基、醚键等活泼性基团和极性基团, 因而具有很优异的性能。与其他的热固性树脂相比较, 环氧树脂种类和牌号最多, 性能各异。环氧树脂固化剂的种类更多, 再加上各种各样的促进剂、改性剂、添加剂等, 可以进行多种多样的组合和配置, 从而能获得各种各样的性能优异、各具特色的环氧固化体系和固化物, 几乎能适应和满足各种各样不同的使用性能和工艺性能的要求。在热固性树脂中, 环氧树脂及其固化物的综合性能最好<sup>[9,10]</sup>。

1. 粘结强度高, 粘结面广。环氧树脂的结构中具有羟基、醚键和活性极大的环氧基, 它们使环氧树脂的分子和相邻界面产生电磁吸附或者化学键, 尤其是环氧基又能在固化剂作用下发生交联聚合反应生成三向网状结构的大分子, 分子本身有了一定的内聚力。因此环氧树脂型胶粘剂粘结性特别强, 一般粘结

后的铝合金剪切强度为 15~25MPa，最高可达 58.8~63.7MPa。它与许多非金属材料（玻璃、陶瓷、木材）的粘结强度往往超过材料本身的强度，因此可用于许多受力结构件中，是结构型胶粘剂的主要组成之一。

2. 固化收缩率低。环氧树脂的固化主要是依靠环氧基的开环加成聚合，因此固化过程中不产生低分子物；环氧树脂本身具有仲羟基，再加上环氧基固化时产生的部分残留羟基，它们的氢键缔合作用使分子排列紧密，因此环氧树脂的固化收缩率是热固性树脂最低的品种之一，一般为 1%~2%，线胀系数很小，一般为  $6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，所以其产品尺寸稳定，内应力小，不易开裂。

3. 稳定性好。环氧树脂只要不含有酸、碱、盐等杂质，是不易变质的，固化后的环氧树脂主链是醚键和苯环三向交联结构，因此它具有既耐酸又耐碱及多种介质。性能优于酚醛树脂和聚酯树脂等热固性树脂。

4. 优良的电绝缘性。固化后的环氧树脂吸水率低，不再有活性基团和游离的离子，因此具有优良的电绝缘性。电性能如表 1—1 所示。

表 1—1 环氧树脂的电性能

项目	数据
击穿电压 (KV/mm, 室温)	35, 最高可达 50
体积电阻 ( $\Omega \text{ CM}$ )	$>10^{15}$
介电常数 (50Hz/S)	3~4
介电损耗 (KV/mm, 50Hz)	$<0.004$
抗电弧 (S)	100~140

5. 机械强度高。固化后的环氧树脂具有很强的内聚力，而分子结构致密，所以它的机械强度相对高于酚醛树脂和不饱和聚酯等通用型热固性树脂。

6. 良好的加工性。固化前的环氧树脂是热塑性的，低分子量呈液体，中、高分子量呈固体，加热可降低树脂的粘度。在树脂的软化点以上一定温度下环氧树脂和固化剂，其他助剂、填料有着良好的混容性。由于在固化过程中没有低分子物质放出，可以在常压下成型，不要求放气或变动压力，因此操作十分方便，不需要过高的技术和设备。

7. 环氧固化物的耐热性一般为  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。耐热品种的环氧树脂可达  $200^{\circ}\text{C}$  或更高。

### 1.1.2 环氧树脂的应用特点

1. 具有极大的配方设计灵活性和多样性。能按不同的使用性能和工艺性能要求，设计出针对性强的最佳配方。

2. 不同的环氧树脂固化体系分别能在低温、中温或高温固化，能在潮湿表面或在水中固化，能快速也可以缓慢固化，所以它对施工和制造工艺要求的适应很强。环氧树脂可低压成型或接触成型，因此可降低对成型设备和模具的要求，减少投资，降低成本。

3. 在三大通用型热固性树脂中，环氧树脂的价格偏高，从而在应用上受到一定的影响。但是，由于它的性能优异，所以主要用于对使用性能要求高的场合，尤其是对综合性能要求高的领域<sup>[8]</sup>。

### 1.1.3 环氧树脂的固化

双酚 A 型环氧树脂在无固化剂、固化促进剂（催化剂）或者有害杂质存在时，其本身相当稳定，即使加热到  $200^{\circ}\text{C}$  也不变化。但环氧树脂的化学反应活性却很大，能与酸性或碱性固化剂发生交联反应，转化为不熔不溶的网络结构，这种现象称为环氧树脂的固化。环氧树脂分子中的环氧基和羟基是环氧树脂固化反应的活性中心，根据固化剂与环氧树脂的反应历程，将固化反应分为加成固化反应，催化聚合固化反应，自由基引发固化反应，缩聚交联固化反应<sup>[9]</sup>。

1. 加成固化反应。环氧树脂与含活泼氢化合物、质子给予体型化合物及异氰酸酯化合物的反应，称为加成固化反应。含活泼氢化合物和质子给予体型化合物与环氧基加成打开环氧环的反应、异氰酸酯化合物与环氧树脂的羟基及环氧基的反应，构成加成固化反应的主反应，也存在环氧基与其他侧链的均聚等副反应。这类固化剂主要是多元胺和有机酸酐。

2. 催化聚合固化反应。催化聚合反应是用路易斯碱、路易斯酸和络合物等引发的环氧树脂聚合反应，其主要反应部位是环氧树脂分子的环氧基。路易斯碱引发阴离子聚合反应，路易斯酸引发阳离子聚合反应，它们得到的固化反应

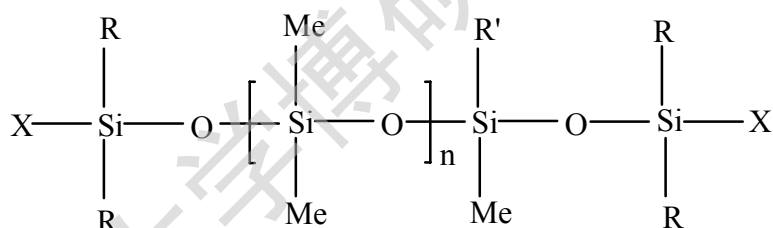
都具有聚醚型结构。这类固化剂主要有叔胺、咪唑等，他们可以单独使用，也可以作为其他固化剂的促进剂混合使用。

3. 自由基引发固化反应。不饱和脂肪酸与环氧树脂可制得脂肪酸环氧酯(通称环氧酯)，分子中含有不饱和双键，既保持了环氧树脂的优良特性，又具有很强的光活性。有时将其称作光固树脂、光敏树脂或光聚合性树脂。

4. 缩聚交联固化反应。缩聚交联固化反应是将含有羟甲基、烷氧甲基、羧基等活性官能团的合成树脂与环氧树脂进行缩合，释放出低分子化合物形成交联网络结构聚合物的反应。通常将选用的合成树脂称为交联剂，此类合成树脂主要有氨基树脂、酚醛树脂、聚酯树脂和丙烯酸树脂等。

## 1.2 聚有机硅氧烷的特点

聚有机硅氧烷中具有无机结构—Si—O—Si—和有机基团，因而具有无机材料和有机聚合物的双重性能，其优越性表现在具有优良的耐热性及耐候性，兼具有优良的电绝缘性、耐化学药品性、憎水性及阻燃性。其结构式如下所示：



式中：R 表示烷基、芳基。

R' 表示烷基、芳基，氢、碳官能团等。

X 表示烷基、芳基，氢、烯基、羟基、烷氧基、乙酰氧基、氯等。

n=0, 1, 2, 3……

有机硅一般以甲基三氯硅烷(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)、二甲基二氯硅烷[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]、苯基三氯硅烷(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>)、二苯基二氯硅烷[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]及甲基苯基二氯硅烷[CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiCl<sub>2</sub>]等为原料进行水解缩聚而制得。以硅—氧—硅为主链，硅原子上连接有机基的交联型半无机高聚物，在加热或有催化剂存在下，可进一步转变成三维结构的不熔不溶热固性树脂。有机硅树脂按硅氧烷链节中硅原子上

有机取代基的不同,基本上可以划分为甲基硅树脂与甲基苯基硅树脂两大类,此外还有有机改性硅树脂。硅树脂一般是由  $\text{SiO}_{4/2}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$  等硅氧烷链节组成的共聚物,采用不同的 R/Si 值,可以制得不同物性的有机硅树脂<sup>[11~14]</sup>。

### 1.2.1 聚有机硅氧烷的物理特点

有机硅高分子是分子结构中含有元素硅、且硅原子上连接有机基的聚合物。有机硅以重复的 Si—O 键为主链、硅原子上连接有机基的聚有机硅氧烷则是有机硅高分子的主要代表与结构形式。它也是第一个在工业上得到应用的元素高分子。有机硅高分子是元素有机高分子领域中发展最快的一支。聚有机硅氧烷(如硅树脂、硅油、硅橡胶等)具有许多独特的性能,如耐高低温性、耐候性、电气绝缘性、耐臭氧、憎水性、难燃性、生理惰性。有机硅产品的这些优异性能为其他的有机高分子材料所不能比拟和替代<sup>[15]</sup>。

由于聚有机硅氧烷的骨架是由硅氧键构成的一种无机聚合物,因此,聚有机硅氧烷具有超强的耐候性,即使在紫外线强烈照射下,聚硅氧烷也耐泛黄。有机硅还具有优异的热氧化稳定性和电绝缘性能,在广阔的温度、湿度及频率范围内保持稳定和绝缘性能,此外还具有卓越的耐氧化、耐电弧、耐辐照、防水、防烟雾、防霉菌特性。聚硅氧烷的结构(有机基朝外排列及不含极性基团)决定了硅树脂具有良好的憎水性,它对水的接触角与石蜡近似( $>90^\circ$ ),而被广泛用于作防水材料。聚有机硅氧烷中 Si—O 键离子性较强(40%~50%)及具有部分双键特性, Si—O 键的离解能为 422.5kJ/mol,显著高于 C—O 键的 344.4kJ/mol, C—C 键的 304kJ/mol 及 Si—C 键的 318.2kJ/mol,正是由于 Si—O 键具有高的键能,使聚硅氧烷具有突出的耐热性<sup>[16]</sup>。

### 1.2.2 聚有机硅氧烷的应用特点

聚有机硅氧烷具有较大的配方设计灵活性和多样性,能根据不同的使用性能和工艺性能要求,设计出针对性强的最佳配方。随着有机硅的改性研究的进步和新型固化剂的开发,不同的有机硅体系分别能在低温、中温或高温固化,固化体系不同固化速度也可快可慢,也越来越适应施工和制造工艺的要求。近



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库